

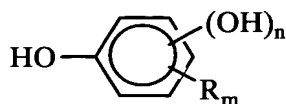
English translation of Claims and Par.Nos. 0016 to 0020 of
JP 5-140035 A

5 [Claims]

[claim 1] A method for producing a high purity carboxylic
acid phenyl ester by reacting an aromatic hydroxy compound
represented by the general formula chemical 1 with a
carboxylic acid anhydride comprising more than 0.01 part by
weight of at least one selected from a metal carboxylate of
the group described below in a periodic table and a metal
compound of the group described below in a periodic table
which reacts with a carboxylic acid anhydride to yield a
metal carboxylate is present relative to 100 parts by
weight of the aromatic hydroxyl compound.

metal: a metal of 1 group, 2A group, 3 to 5 groups, 6A
group, 7A group and 8 group in a periodic table

[chemical 1]



(R is halogen, an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or
a phenyl group, and m and n are integers of 0 to 2. In
addition, when m is 2, Rs may be different groups each
other.)

[0016] The present inventors have made studies about various catalysts in order to obtain the high purity acetic acid phenyl ester in high yield and, as a result, found that surprisingly, the metal carboxylate whose
5 representative example is sodium acetate is a remarkably excellent selectively active catalyst for producing the acetic acid phenyl ester, that is, when a metal carboxylate and/or a metal compound which reacts with a carboxylic acid anhydride to yield a metal carboxylate is present, by-
10 products such as resoacetophenone are hardly produced at all.

[0017] Examples of the metal carboxylate having excellent selectively active catalyst include a metal carboxylate of 1 group, 2A group, 3 to 5 groups, 6A group, 7A group and 8
15 group in a periodic table. Preferred are the metal carboxylate of 1 group, 2A group, 4B group, 6A group, 7A group and 8 group. Specific examples of the metal carboxylate having excellent selectively active catalyst include an alkali metal acetate such as lithium acetate,
20 sodium acetate, potassium acetate, rubidium acetate and cesium acetate; an alkaline earth metal acetate such as magnesium acetate, calcium acetate, strontium acetate and barium acetate; a 1B group metal acetate such as copper acetate; a 4B group metal acetate such as tin acetate and
25 lead acetate; a 6A group metal acetate such as chromium

acetate; a 7A group metal acetate such as manganese acetate; a 8 group metal acetate such as cobalt acetate and nickel acetate. Among them, the colored transition metals are not preferable depending on a use. Among them, those which have an especially excellent selectivity and are preferable are the alkali metal acetate such as lithium acetate, sodium acetate, potassium acetate, rubidium acetate and cesium acetate; and the alkaline earth metal acetate such as magnesium acetate, calcium acetate, strontium acetate and barium acetate. Those which are inexpensive and easily to use industrially and preferable are sodium acetate, potassium acetate, magnesium acetate and calcium acetate.

[0018] Further, examples of the metal carboxylate include an alkali metal salt of an aliphatic carboxylic acid such as sodium formate, sodium propionate, sodium butyrate, sodium valerate, sodium caproate and sodium caprylate; an alkali metal salt of an aromatic carboxylic acid such as sodium benzoate. The metal carboxylate may be an anhydride and a hydrate.

[0019] In the method for producing the carboxylic acid phenyl ester by reacting the aromatic hydroxy compound with the carboxylic acid anhydride, at least one metal compound which reacts with the carboxylic acid anhydride to yield the above-mentioned metal carboxylate may be present.

Examples thereof include a metal carbonate, a metal bicarbonate, a metal hydroxide, a metal oxide, a metal alkoxide, a metal sulfide and a metal hydrosulfide.

[0020] Specific examples thereof include an alkali metal

5 carbonate such as lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, potassium sodium carbonate, rubidium carbonate and cesium carbonate; an alkaline metal carbonate

such as basic magnesium carbonate, potassium carbonate, strontium carbonate and barium carbonate; an alkali metal

10 bicarbonate such as sodium hydrogencarbonate and potassium hydrogencarbonate; an alkali metal hydroxide such as

lithium hydroxide, sodium hydroxide and potassium hydroxide; an alkaline earth metal hydroxide such as

magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, strontium

15 hydroxide and barium hydroxide; an alkaline earth metal oxide such as magnesium oxide, calcium oxide, strontium

oxide and barium oxide; an alkali metal alkoxide such as sodium methoxide, potassium tert-butoxide; an alkaline

earth metal alkoxide such as magnesium ethoxide; an alkali

20 metal sulfide such as lithium sulfide, sodium sulfide and potassium sulfide; an alkaline earth metal sulfide such as

calcium sulfide, strontium sulfide and barium sulfide; and an alkali metal hydrosulfide such as sodium

hydrosulfide. Those which are inexpensive and easily to

25 use industrially and preferable are sodium carbonate,

potassium carbonate, basic magnesium carbonate, calcium carbonate, sodium hydrogencarbonate, potassium hydrogencarbonate, sodium hydroxide, potassium hydroxide, magnesium hydroxide, a calcium hydroxide, magnesium oxide and calcium oxide.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-140035

(43)公開日 平成5年(1993)6月8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/017	B	8018-4H		
B 0 1 J 31/04	X	8516-4G		
C 0 7 C 67/08		8018-4H		
69/157		8018-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1(全10頁)

(21)出願番号 特願平3-307494

(22)出願日 平成3年(1991)11月22日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 佐藤 邦久

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72)発明者 庭野 正廣

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 高純度カルボン酸フェニルエステル類の製造方法

(57)【要約】

【目的】高分子合成の際のモノマーとして好適に使用されるほか、医農薬の製造原料としても使用できる、種々の分野で要求される高い純度を有するカルボン酸フェニルエステル類の製造方法を提供する。

【構成】レゾルシノールのような芳香族ヒドロキシ化合物とカルボン酸無水物を反応させてカルボン酸フェニルエステル類を製造する方法において、芳香族ヒドロキシ化合物100重量部に対して、周期律表で下記の族の金属カルボン酸塩およびカルボン酸無水物と反応して金属カルボン酸塩となる周期律表で下記の族の金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を0.01重量部以上存在させることを特徴とする高純度カルボン酸フェニルエステル類の製造方法。

金属：周期律表で1族、2A族、3～5族、6A族、7A族、8族の金属

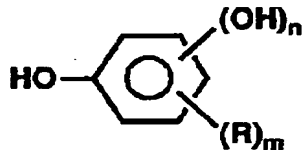
(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 化1で表される芳香族ヒドロキシ化合物とカルボン酸無水物を反応させてカルボン酸フェニルエステル類を製造する方法において、芳香族ヒドロキシ化合物100重量部に対して、周期律表で下記の族の金属カルボン酸塩およびカルボン酸無水物と反応して金属カルボン酸塩となる周期律表で下記の族の金属化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種を0.01重量部以上存在させることを特徴とする高純度カルボン酸フェニルエステル類の製造方法。

金属：周期律表で1族、2A族、3～5族、6A族、7A族、8族の金属

【化1】



(ただし、Rはハロゲン、炭素数1～5のアルキル基、またはフェニル基であり、m、nは0～2の整数である。なお、mが2の場合、Rは互いに異なった基でもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高分子合成の際のモノマーとして好適に使用されるほか、医農薬の製造原料としても使用できる、種々の分野で要求される高い純度を有するカルボン酸フェニルエステル類の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電気、電子分野、オフィス・オートメーション(OA)、オーディオ・ビジュアル(AV)分野、自動車産業などの各産業分野における最近の技術進歩は目ざましく、これらの新しい分野で利用される高分子材料には、高強度、高耐熱といった高い性能が要求されている。特にリレー部品、コイルボビン、コネクタなどの電子部品においては、小型化、薄肉化が進むとともに、高寸法精度、高強度、高剛性、高ハンダ耐熱性、優れた薄肉成形性などの高度な性能が要求されており、これらの要求を満足する高分子材料として、芳香族ポリエステルが好適に使用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特に熔融液晶性ポリエステルは優れた薄肉成形加工性を有し、電子部品材料として急速に普及しつつある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで、芳香族ポリエステル類の製造方法としては、アセチル化法、フェニルエステル化法および酸クロライド法などが公知であるが、たとえば、熔融液晶性ポリエステルの場合、アセチル化法にて高沸点溶媒を用いる溶液重合、実質的に溶媒

2

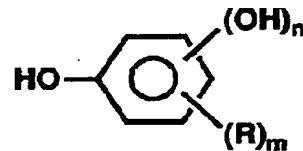
を用いない熔融重合により製造されることが多い。

【0004】アセチル化法の場合、モノマーの一分成分である芳香族ヒドロキシ化合物は無水酢酸との反応により酢酸エステル類に誘導されたのち、脱酢酸反応によりポリマーが製造される。芳香族ヒドロキシ化合物の酢酸エステル類への誘導は、一般にヒドロキシル基1.0モルに対し1.1モル程度の過剰の无水酢酸を芳香族ヒドロキシ化合物に加え、无水酢酸還流下で反応を進めることにより行われる。

【0005】ところが、一般式 化2で表される芳香族ヒドロキシ化合物と无水酢酸を反応させて酢酸フェニルエステル類を製造した場合、ベンゼン核の水素がアセチル化されるなどの副反応が起こり、高純度の酢酸フェニルエステル類を製造することは極めて困難であった。

【0006】

【化2】



(ただし、Rはハロゲン、炭素数1～5のアルキル基、またはフェニル基であり、m、nは0～2の整数である。なお、mが2の場合、Rは互いに異なった基でもよい。)

【0007】従って、該方法で芳香族ポリエステルモノマーとして使用するに十分な高純度の酢酸フェニルエステル類を得ることはできず、対応する繰り返し構造単位を有する芳香族ポリエステルの、アセチル化法で重合した場合、十分に分子量が上がらないなどの問題があり、実用に耐えうるポリマーの合成は極めて困難であった。无水酢酸のほかのカルボン酸無水物を用いた場合も同様である。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、一般式 化2で表される芳香族ヒドロキシ化合物とカルボン酸無水物との反応において、カルボン酸フェニルエステル類が高収率で得られる触媒について鋭意検討した結果、金属カルボン酸塩がカルボン酸フェニルエステル類生成の著しく優れた選択活性触媒であること、すなわち金属カルボン酸塩存在下であれば副生成物はほとんど生じないことを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明は、一般式 化3で表される芳香族ヒドロキシ化合物とカルボン酸無水物を反応させてカルボン酸フェニルエステル類を製造する方法において、芳香族ヒドロキシ化合物100重量部に対して、周期律表で下記の族の金属カルボン酸塩およびカルボン酸無水物と反応して金属カルボン酸塩となる周期律表で下記の族の金属化合物からなる群から選ばれた少な

(3)

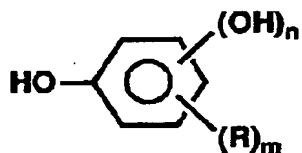
3

くとも1種を0.01重量部以上存在させることを特徴とする高純度カルボン酸フェニルエステル類の製造方法に関するものである。

金属：周期律表で1族、2A族、3～5族、6A族、7A族、8族の金属

【0010】

【化3】



(ただし、Rはハロゲン、炭素数1～5のアルキル基、またはフェニル基であり、m、nは0～2の整数である。なお、mが2の場合、Rは互いに異なった基でもよい。)

【0011】また、該芳香族ヒドロキシ化合物の代表例として、レゾルシノール、ヒドロキノン、2-クロロヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-メチルレゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、カテコール、フロログルシンを挙げることができる。

【0012】カルボン酸無水物としては、脂肪族、環状および芳香族カルボン酸無水物が挙げられる。脂肪族カルボン酸無水物としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸などが挙げられる。

【0013】環状カルボン酸無水物としては無水こはく酸、無水マレイン酸などが挙げられる。芳香族カルボン酸無水物としては、無水安息香酸、無水トルイル酸、無水ナフトエ酸などが挙げられる。これらの中で好ましくは無水酢酸が挙げられる。

【0014】芳香族ヒドロキシ化合物のカルボン酸フェニルエステル類、特に酢酸フェニルエステル類の製造方法に関する開示例は、大別すると二種類の方法に分けることができる。一つは酸ハロゲン化物を用いる方法で塩化アセチルを使用するものであり、他の一つは酸無水物を用いる方法で無水酢酸を使用するものである。これらの反応のうち、後者の方法は、前者の方法に比べ、腐食性の塩素ガスが発生するといった問題がないので、芳香族ポリエステルのモノマーとして酢酸フェニルエステル類、たとえばレゾルシノールジアセテートを合成する場合は、後者が採用される場合が多い。後者の場合、一般にヒドロキシル基1.0モルに対し1.1モル程度の過剰の無水酢酸をレゾルシノールに加え、無水酢酸還流下で数時間反応をさせる。

【0015】該反応物を高速液体クロマトグラフィー法(HPLC法)および核磁気共鳴分光法(NMR法)を用いて分析した結果、目的とするレゾルシノールジアセテートは約90モル%しか生成しておらず、ベンゼン核の水素がアセチル化されることによって生じるレゾアセトフェノン(レスアセトフェノンともいう)などの副生

4

成物が生じていることがわかった。

【0016】そこで、本発明者らは高純度の酢酸フェニルエステル類を高収率で得ることを目的に種々の触媒について検討した結果、驚くべきことに酢酸ナトリウムに代表される金属カルボン酸塩は、酢酸フェニルエステル類の生成の著しく優れた選択活性触媒であること、すなわち金属カルボン酸塩および/またはカルボン酸無水物と反応して金属カルボン酸塩となる金属化合物の存在下であればレゾアセトフェノンなどの副生成物はほとんど生じないことを見出した。

【0017】優れた選択活性触媒を有する金属カルボン酸塩としては、周期律表で1族、2A族、3～5族、6A族、7A族、8族の金属カルボン酸塩が挙げられる。好ましくは1族、2A族、4B族、6A族、7A族、8族の金属カルボン酸塩が挙げられる。具体的に、優れた選択活性触媒を有する金属カルボン酸塩としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属酢酸塩、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム等のアルカリ土類金属酢酸塩、酢酸銅等の1B族金属酢酸塩、酢酸錫、酢酸鉛等の4B族金属酢酸塩、酢酸クロム等の6A族金属酢酸塩、酢酸マンガン等の7A族金属酢酸塩、酢酸コバルト、酢酸ニッケル等の8族金属酢酸塩等が挙げられる。この中で着色がある遷移金属は用途によっては好ましくはない。これらの中で特に選択性に優れた好ましいものとしては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属酢酸塩、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム等のアルカリ土類金属酢酸塩が挙げられる。また価格が低く工業的に利用しやすく好ましいものとしては酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウムが挙げられる。

【0018】さらに、金属カルボン酸塩としては、蟻酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、酪酸ナトリウム、吉草酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム等の脂肪族カルボン酸のアルカリ金属塩、安息香酸ナトリウム等の芳香族カルボン酸のアルカリ金属塩等が挙げられる。また、金属カルボン酸塩は、無水物でも、水和物でもかまわない。

【0019】また、芳香族ヒドロキシ化合物とカルボン酸無水物を反応させてカルボン酸フェニルエステル類を製造する方法において、カルボン酸無水物と反応して前記の金属カルボン酸塩となる金属化合物を少なくとも1種存在させてもよい。このような金属化合物としては、金属炭酸塩、金属重炭酸塩、金属水酸化物、金属硫化物、金属アルコキサイド、金属硫化物、金属水硫化物などが挙げられる。

【0020】具体的にこのような金属化合物としては、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カ

(4)

5

リウムナトリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属炭酸塩、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム等のアルカリ土類金属炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属水酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等のアルカリ土類金属酸化物、ナトリウムメトキサイド、カリウム *tert*-ブトキサイド等のアルカリ金属アルコキサイド、マグネシウムエトキサイドのようなアルカリ土類金属アルコキサイド、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム等のアルカリ金属の硫化物、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化バリウム等のアルカリ土類金属の硫化物、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属の水硫化物などが挙げられる。価格が低く工業的に利用しやすく好ましいものとしては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウムが挙げられる。

【0021】また、2-メチルレゾルシノールなど、他の芳香族ヒドロキシ化合物に対しても金属カルボン酸塩は、レゾルシノールの場合と同様の効果を有することを確認した。

【0022】さらに、本発明のカルボン酸フェニルエステル類の製造方法における金属カルボン酸塩の添加量については、一般式 化3で表される芳香族ヒドロキシ化合物100重量部に対して0.01重量部以上の金属カルボン酸塩を添加することが好ましい。より好ましくは0.02～3重量部、さらに好ましくは0.05～2重量部添加することがよい。

【0023】添加量が0.01重量部より少ない場合、金属カルボン酸塩の触媒効果は不十分であり、レゾアセトフェノン等の副生成物の生成が増大し好ましくない。また、添加量の上限は特にないが、3重量部を超えても効果はそれ以上向上しないので、経済的見地から好ましくは3重量部以下がよい。

【0024】金属カルボン酸塩を添加後、反応系を昇温し反応を開始する。金属カルボン酸塩は、室温で溶解しにくい場合があるので、約80℃以下で30分程度攪拌し、できるだけ溶解させることが好ましい。最終の反応温度は、使用している金属カルボン酸塩の種類や反応時間を考慮して決定されるべきである。反応温度は、無触媒の場合、無水酢酸の還流温度とするのが普通であるが、金属カルボン酸塩を触媒として使用している場合はその量にもよるが、無水酢酸の還流温度以下でよく、好ましくは約100℃～約145℃（還流温度）、さらに

6

好ましくは、反応時間短縮の観点から約120℃～約145℃（還流温度）である。特に好ましくは還流温度付近がよい。

【0025】反応時間は1～3時間程度が好ましい。反応条件によっては1時間程度でも十分である。

【0026】得られた酢酸フェニルエステル類の純度はHPLC法やNMR法によって確認できる。なお、反応は不活性ガス雰囲気下で行われる。

【0027】

10 【発明の効果】酢酸ナトリウムをはじめとする金属カルボン酸塩存在下で、芳香族ヒドロキシ化合物とカルボン酸無水物を反応させることにより、従来より温和な条件で、高純度のカルボン酸フェニルエステル類の提供が可能となる。該カルボン酸フェニルエステル類は芳香族ポリエステルのモノマーとして好適に使用されるほか、医薬品の製造原料などとしても使用することができ、本発明の工業的価値は極めて大である。

【0028】

20 【実施例】以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の分析は次の方法で行った。

【0029】（1）高速液体クロマトグラフィー法（以下、HPLC法という）：ウォーターズ社製600Eマルチソルベント送液システムにより、移動相としてメタノール／酢酸（体積比が1000/5）および水／酢酸（体積比が1000/5）を使用し、低圧グラディエント法により測定した。使用したカラムは内径6.0mm、長さ15cmのオクタデシルシリル（ODS）カラムである。検出器はウォーターズ社製484チューナブルアブソーバンスディテクターであり、254nmにおいて測定した。各生成物の生成量は、254nmにおける、（生成物のピーク面積）／（ジアセチル化体のピーク面積）によって比較した。

30 【0030】（2）プロトン核磁気共鳴分光法（以下、¹H-NMR法という）：ブルカー社製AC-200P型プロトン核磁気共鳴分光装置（200.133MHz）を使用し、化学シフトの基準としてテトラメチルシランを用い、室温にて測定した。サンプル溶液は、サンプル10mgを0.4mlの重水素化ジメチルスルホキシドに溶解することにより調製した。

40 【0031】実施例1

（レゾルシノールのアセチル化～触媒効果）100mlの丸底フラスコに攪拌子、三方コック、ジムロート冷却管を取りつけ、レゾルシノール0.1モル（11.0g）、無水酢酸0.24モル（24.5g）、金属カルボン酸塩として酢酸ナトリウムを110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）を仕込んだ。マグネチックスターラーで攪拌子を回転させ、三方コックから窒素を導入し系内を窒素雰囲気として、レゾルシノールを無水酢酸に溶解した。この後、ジムロート冷却

50

(5)

7

管に冷却水を流した状態でフラスコを油浴に入れ、油浴を昇温し、油浴の温度を60℃に保持した状態で30分反応させ、その後さらに昇温し、油浴の温度を140℃に保持した状態で1時間反応を行った。

【0032】比較例1

実施例1と同様に調製されたレゾルシノールの無水酢酸溶液を、金属カルボン酸塩を加えることなく加熱し、60℃で30分、140℃で1時間アセチル化の反応を行った。

【0033】比較例2

実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、金属カルボン酸塩として酢酸亜鉛2水和物を110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0034】実施例2～4

（金属カルボン酸塩の検討～アルカリ金属酢酸塩の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、金属カルボン酸塩として酢酸リチウム2水和物（実施例2）、酢酸カリウム（実施例3）、酢酸セシウム（実施例4）をそれぞれ110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0035】実施例5～6

（金属カルボン酸塩の検討～アルカリ土類金属酢酸塩の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、金属カルボン酸塩として酢酸カルシウム2水和物（実施例5）、酢酸バリウム2水和物（実施例6）をそれぞれ110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0036】以上の実施例1～6、比較例1、2で得られた反応物をHPLC法にて分析し、各生成物の生成量を比較した。それらの結果を表1にまとめた。

【0037】実施例7～11

（金属カルボン酸塩の検討～遷移金属酢酸塩の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、金属カルボン酸塩として酢酸コバルト4水和物（実施例7）、酢酸銅1水和物（実施例8）、酢酸ニッケル4水和物（実施例9）、酢酸マンガン4水和物（実施例10）、酢酸クロム（実施例11）をそれぞれ110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0038】実施例12、13

（金属カルボン酸塩の検討～4B族金属酢酸塩の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、金属カルボン酸塩として酢酸スズ（実施例12）、酢酸鉛4水和物（実施例13）をそれぞれ110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕

8

込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0039】以上の実施例7～13で得られた反応物をHPLCにて分析し、各生成物の生成量を比較した。それらの結果を表2にまとめた。

【0040】実施例14、15

（金属カルボン酸塩の検討～カルボン酸の種類の検討）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、金属カルボン酸塩としてカブロン酸ナトリウム（実施例14）、安息香酸ナトリウム（実施例15）をそれぞれ110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0041】実施例16

（反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物の検討～アルカリ土類金属酸化物の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物として酸化マグネシウムを110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0042】実施例17

（反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物の検討～アルカリ金属水酸化物の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物として水酸化ナトリウムを110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0043】実施例18

（反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物の検討～アルカリ金属硫化物の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物として硫化ナトリウム9水和物を110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0044】実施例19

（反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物の検討～アルカリ金属水硫化物の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物として水硫化ナトリウムを110mg（レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部）仕込み、実施例1と同様に、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0045】実施例20

（反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物の検討～アルカリ金属炭酸塩の効果）実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物として炭酸ナトリウムを11

(6)

9

0 mg (レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部)仕込み、実施例1と同様にして、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0046】実施例21

(反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物の検討～アルカリ金属重炭酸塩の効果)実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物として重炭酸ナトリウムを110 mg (レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部)仕込み、実施例1と同様にして、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0047】実施例22

(反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物の検討～アルカリ(土類)金属アルコキサイドの効果)実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に対して、反応中に金属カルボン酸塩を生じる金属化合物としてカリウムtert-ブトキサイドを110 mg (レゾルシノール100重量部に対し1.0重量部)仕込み、実施例1と同様にして、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0048】以上の実施例14～22で得られた反応物をHPLCにて分析し、各生成物の生成量を比較した。それらの結果を表3にまとめた。

【0049】実施例1～6及び実施例14～21の場合、無触媒の場合(比較例1)に比べて、副生成物の生成量は百分の一程度にまで抑えられていることが分かる。

【0050】実施例7～13の場合、無触媒の場合(比較例1)に比べて、副生成物の生成量は、十分の一以下にまで抑えられているものの、実施例1～6および実施例14～21の場合に比べると副反応の抑制効果は弱いことが分かる。即ち、金属カルボン酸の金属としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の方が遷移金属よりも好ましいと言える。

【0051】また、比較例1、2の反応物を¹H-NMRにて分析した結果、副生成物の大部分は、ベンゼン核の水素がアセチル化されたことによって生じるレゾアセトフェノン構造を有する化合物であることが判明した。

10

【0052】実施例23～25、

(レゾルシノールのアセチル化～触媒添加量)実施例1と同様の反応装置を用いて、実施例1と同様にレゾルシノールの無水酢酸溶液に、酢酸ナトリウムを、レゾルシノール100重量部に対して、それぞれ0.2重量部(実施例23)、0.05重量部(実施例24)、0.01重量部(実施例25)仕込み、実施例1と同様にして、レゾルシノールと無水酢酸を反応させた。

【0053】以上の実施例23～25で得られた反応物をHPLCにて分析し、各反応物の生成量を比較した。それらの結果を実施例1、比較例1とあわせて表4にまとめた。

【0054】触媒添加量としては、レゾルシノールに対して0.01重量部添加することによって、副反応をかなり抑えることができ、高純度の酢酸フェニルエステル類を得ることができることが分かる。また、触媒を1重量部以上添加することにより、副反応は完全に抑制できることが分かった。

【0055】実施例26、27

(種々の芳香族ヒドロキシ化合物のアセチル化)実施例1の場合と同様の反応装置に、表5に示した芳香族ヒドロキシ化合物を、それぞれ0.1モルずつ仕込み、これにヒドロキシル基1モルに対して1.2モルとなるように無水酢酸をそれぞれ加え、芳香族ヒドロキシ化合物100重量部に対して1.0重量部の酢酸ナトリウムを加えた。この後、フラスコ内を窒素雰囲気とし、ジムロート冷却管に冷却水を流した状態でフラスコを油浴に入れ、反応温度60℃で30分、140℃で1時間アセチル化の反応を行った。

【0056】以上のように、実施例26、27で得られた反応物をHPLCにて分析し、対応する酢酸フェニルエステル類および副反応物の生成量を比較した。それらの結果を表5にまとめた。金属カルボン酸塩が酢酸フェニルエステル類の著しく優れた選択活性触媒であることがわかる。

【0057】

【表1】

(7)

11

12

表1 触媒の種類を検討

各反応物の生成量

	触 媒	レゾルシノール	レゾルシノール モノアセテート	レゾルシノール ジアセテート	2,4-ジヒドロキシ アセトフェノン	2,4-ジヒドロキシ ベンゾフェノン
比較例1	な し	0.089	0.677	1.000	1.754	2.140
比較例2	酢酸亜鉛2水和物	0.034	0.027	1.000	0.816	1.481
実施例1	酢酸ナトリウム	0.042	0.010	1.000	0.000	0.000
" 2	酢酸リチウム2水和物	0.044	0.004	1.000	0.008	0.000
" 3	酢酸カリウム	0.036	0.001	1.000	0.003	0.005
" 4	酢酸セシウム	0.052	0.007	1.000	0.000	0.011
" 5	酢酸カルシウム2水和物	0.036	0.000	1.000	0.000	0.000
" 6	酢酸バリウム2水和物	0.032	0.003	1.000	0.004	0.000

【0058】

【表2】

(8)

13

14

表2 触媒の種類を検討
各反応物の生成量

	触 媒	レゾルシノール	レゾルシノール モノアセテート	レゾルシノール ジアセテート	2,4-ジヒドロキシ アセトフェノン	2,4-ジヒドロキシ アセトフェノン
実施例7	酢酸コバルト4水和物	0.033	0.006	1.000	0.006	0.028
" 8	酢酸銅1水和物	0.051	0.137	1.000	0.010	0.122
" 9	酢酸ニッケル4水和物	0.044	0.000	1.000	0.009	0.105
" 10	酢酸マンガン4水和物	0.032	0.000	1.000	0.024	0.085
" 11	酢酸クロム	0.080	0.380	1.000	0.021	0.157
" 12	酢酸スズ	0.050	0.010	1.000	0.026	0.156
" 13	酢酸鉛9水和物	0.048	0.002	1.000	0.009	0.049

【0059】

【表3】

(9)

15

16

表3 触媒の種類を検討

各反応物の生成量

	触 媒	レゾルシノール	レゾルシノール モノアセテート	レゾルシノール ジアセテート	2,4-ジヒドロキシ アセトフェノン	2,4-ジヒドロキシ フェノール
実施例14	カブロン酸ナトリウム	0.082	0.008	1.000	0.007	0.009
" 15	安息香酸ナトリウム	0.057	0.090	1.000	0.008	0.017
" 16	酸化マグネシウム	0.036	0.016	1.000	0.000	0.012
" 17	水酸化ナトリウム	0.042	0.003	1.000	0.000	0.000
" 18	硫化ナトリウム9水和物	0.042	0.000	1.000	0.008	0.000
" 19	水酸化ナトリウム	0.058	0.000	1.000	0.012	0.000
" 20	炭酸ナトリウム	0.041	0.000	1.000	0.000	0.000
" 21	重碳酸ナトリウム	0.035	0.000	1.000	0.000	0.000
" 22	カルム-tert-ブチル	0.050	0.003	1.000	0.000	0.003

【0060】

【表4】

(10)

17

18

表4 触媒添加量の検討
各反応物の生成量

	触媒添加量 (重量部)	レゾルシノール	レゾルシノール モノアセテート	レゾルシノール ジアセテート	2,4-ジヒドロキシ アセトフェノン	2,4-ジヒドロキシ フェノール
実施例1	1.0	0.042	0.010	1.000	0.000	0.000
" 23	0.2	0.035	0.000	1.000	0.001	0.017
" 24	0.05	0.065	0.154	1.000	0.007	0.068
" 25	0.01	0.078	0.315	1.000	0.029	0.203
比較例1	0	0.099	0.677	1.000	1.754	2.140

【0061】

【表5】

表5 フェノール類の検討
各反応物の生成量

	フェノール 種類	フェノール	フェノール モノアセテート	フェノール ジアセテート	副生成物
実施例26	1,4-フェノール	0.00	0.00	1.00	<0.01
" 27	2-メチルレゾルシノール	0.00	0.00	1.00	<0.01